

⑩ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑪ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3104371 A1

⑤ Int. Cl. 3:
C11D 17/06

② Aktenzeichen: P 31 04 371.2
② Anmeldestag: 7. 2. 81
④ Offenlegungstag: 11. 11. 82

⑦ Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑦ Erfinder:
Trabitzsch, Uwe, Dipl.-Chem. Dr., 4030 Ratingen-Homberg,
DE

DE 3104371 A1

⑤ »Reinigungsmitteltablette«

Tabletten mit hoher Lösungsgeschwindigkeit in kaltem Wasser, die insbesondere zum Reinigen von glänzenden Oberflächen, wie Lack- und Glasflächen, geeignet sind, enthalten: a) 10–55 Gew.-% mindestens eines Tensides aus der Klasse der Sulfonate und Sulfate, bevorzugt mit linearen C₉–C₁₄-Alkylketten, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate mit 14–18 C-Atomen und -Sulfofettsäureester von gesättigten C₁₂–C₁₈-Fettsäuren und C₁–C₄-Alkoholen, jeweils in Form der Natriumsalze, insbesondere lineares Natriumdodecylbenzolsulfonat; b) 80–25 Gew.-% mindestens eines Bindemittels und Füllmittels aus der Klasse der Natrium- oder Kaliumpolymerphosphate, bevorzugt Natriumtripolyphosphat mit einem Hydratwassergehalt bis zu 8 Gew.-%; c) 5–20 Gew.-% Polyvinylpolypyrrolidon; d) 0,1–2 Gew.-% mikrofeiner Kieselsäure; e) 0–7,5 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen bis pastösen nichtionischen Tensids, z.B. eines ethoxylierten Fetalkohols mit 16–18 C-Atomen und 50 Glykolethergruppen. Die Komponenten liegen – abgesehen vom Kristallwassergehalt des Tripolyphosphats – in wasserarmer bzw. wasserfreier Form vor.
(31 04 371)

DE 3104371 A1

BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

1. Reinigungsmitteltablette mit hoher Lösungsgeschwindigkeit in kaltem Wasser gekennzeichnet durch einen Gehalt an

5 a) 10 - 55 Gewichtsprozent mindestens eines Tensides aus der Klasse der Sulfonate und Sulfate,

10 b) 80 - 25 Gewichtsprozent mindestens eines Bindungs- und Füllmittels aus der Klasse der Natrium- oder Kaliumpolymerphosphate und der Dextrose,

15 c) 5 - 20 Gewichtsprozent Polyvinylpolypyrrrolidon,

d) 0,1 - 2 Gewichtsprozent mikrofeiner Kieselsäure,

e) 0 - 7,5 Gewichtsprozent eines bei Raumtemperatur flüssigen bis pastösen nichtionischen Tensids,

20

wobei die Verbindungen jeweils in wasserfreier bis wasserarmer Form vorliegen.

25 2. Tablette nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

30 a) 25 - 50 Gewichtsprozent mindestens eines Sulfonat-tensids aus der Klasse der linearen Alkylbenzylsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen in der Alkylgruppe, Alkan-sulfonaten mit 14 bis 18 C-Atomen im Alkylrest und α -Sulfofettsäureestern, abgeleitet von gesättigten C₁₂-C₁₈-Fettsäuren und C₁ - C₄-Alkoholen, jeweils in Form der Natriumsalze.

...

BEST AVAILABLE COPY

07.02.81

3. Tablette nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch
A) 30 - 50 Gewichtsprozent an linearem Natriumdodecyl-
benzolsulfonat.
- 5 4. Tablette nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen
Gehalt an
B) 70 - 30 Gewichtsprozent Natriumtripolyphosphat mit
einem Hydratwassergehalt bis zu 8, vorzugsweise von
1 - 7 Gewichtsprozent.
- 10 5. Tablette nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen
Gehalt an
C) 9 - 16 Gewichtsprozent Polyvinylpolypyrrrolidon.
- 15 6. Tablette nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen
Gehalt an
D) 0,5 - 1,5 Gewichtsprozent an mikrofeiner Kiesel-
säure.
- 20 7. Tablette nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen
Gehalt an
E) 0 - 5 Gewichtsprozent an flüssigem bis pastösem
nichtionischem Tensid.

BEST AVAILABLE COPY

4000 Düsseldorf, den 5. Februar 1981
Henkelstraße 67

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
Dr. Wa/St

P a t e n t a n m e l d u n g

D 6102

"Reinigungsmitteltablette"

- Das der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Problem ist die Schaffung einer leichtlöslichen Reinigungsmittel-tablette, die sich zur Reinigung glänzender Oberflächen, insbesondere von Lack- und Glasflächen eignet. Für derartige Anwendungsgebiete geeignete Reinigungsmittel, bei denen es sich vielfach um Flüssigprodukte handelt, ist ein vergleichsweise hoher Tensidgehalt erwünscht, um eine blanke, nicht durch Reinigungsmittelreste getrübte Oberfläche zu erhalten. Gegenüber flüssigen Mitteln bietet eine Tablette den Vorteil, daß sie einfacher und genauer dosiert werden kann und daß man ohne einen Zusatz von organischen Lösungsmitteln auskommt. Waschmittel in Tablettenform sind zwar in großer Zahl bekannt, jedoch liegt der Gehalt an Tensiden meist unter 20 Gewichtsprozent, da höhere Anteile vielfach die Löslichkeit der Tablette ungünstig beeinflussen. Die Anforderungen an die Lösungsgeschwindigkeit sind jedoch hoch. Es war anzustreben, daß die Tablette in bewegtem, kalten Wasser von 15 - 20 °C in weniger als 3 Minuten, vorzugsweise weniger als 1 Minute vollständig zerfällt, was bedeutet, daß eine 3 bis 6 g schwere Tablette, die in einen 10 Liter fassenden leeren Eimer eingelegt wird, nach Zulaufenlassen von 8 Liter Leitungswasser vollständig zerfallen ist.

Eine weitere Anforderung ist die problemlose Herstellbarkeit der Tablette, das heißt, die Komponenten sollen sich

...

BEST AVAILABLE COPY

07.02.81

4
- 2 -

Patentanmeldung D 6102

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

leicht vermischen und verpressen lassen, ohne daß es zum Ankleben an den Misch- und Preßwerkzeugen kommt. Die erwünschte hohe Lösungsgeschwindigkeit darf nicht zu Lasten der Bruchfestigkeit gehen. Die verpreßten Bestandteile 5 müssen untereinander verträglich sein, insbesondere darf es bei der Lagerung nicht zu Nachhärtungen oder chemischen Reaktionen kommen, welche die Löslichkeit oder Festigkeit der Tablette nachteilig beeinflussen. Schließlich soll auch das Reinigungsergebnis die Erwartungen des 10 Verbrauchers erfüllen und der auftrocknende Flüssigkeitsfilm keine Trübungen und Schlieren auf gereinigten Glasflächen hinterlassen.

Gegenstand der Erfindung, mit der die vorstehend geschilderte Aufgabe gelöst wird, ist eine Reinigungsmitteltablette mit hoher Lösungsgeschwindigkeit in kaltem Wasser gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- A) 10 - 55 Gewichtsprozent mindestens eines Tensi-
20 des aus der Klasse der Sulfonate und Sulfate,
- B) 80 - 25 Gewichtsprozent mindestens eines Binde-
und Füllmittels aus der Klasse der Na-
trium- oder Kaliumpolymerphosphate und der
- 25 C) 5 - 20 Gewichtsprozent Polyvinylpolypyrrrolidon,
- D) 0,1 - 2 Gewichtsprozent mikrofeiner Kiesel-
säure,
- 30 E) 0 - 7,5 Gewichtsprozent eines bei Raumtemperatur flüssigen bis pastösen nichtionischen Tensids,

wobei die Verbindungen jeweils in wasserfreier bis 35 wasserarmer Form vorliegen.

BEST AVAILABLE COPY

Als Tenside vom Sulfonat- oder Sulfattyp (Bestandteil A) kommen lineare Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, α -Sulfofettsäureester, Olefinsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettalkoholpolyglykolethersulfate und Alkylphenolpolyglykolethersulfate infrage. Bevorzugte sind Alkylbenzolsulfonate mit linearen 9 - 14 C-Atome aufweisenden Alkylketten, Alkansulfonate mit linearen, durchschnittlich 14 - 18 C-Atome aufweisenden Alkylketten (wie sie durch Sulfochlorierung beziehungsweise Sulfoxidation aus Paraffinen und anschließende Verseifung beziehungsweise Neutralisation erhältlich sind) und α -Sulfofettsäureester, die sich von gesättigten C₁₂-C₁₈-Fettsäuren und aliphatischen C₁-C₄-Alkanolen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol oder Butanol, ableiten. Diese als bevorzugt bezeichneten Tenside kommen in Form ihrer Natriumsalze in Anteilen von vorzugsweise 25 - 50 Gewichtsprozent zum Einsatz.

Als besonders zweckmäßig hat sich die Verwendung von linearem Natriumdodecylsulfonat in Anteilen von 30 - 50 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Mischung, erwiesen. Die genannten Tenside kommen in wasserfreier beziehungsweise wasserarmer Form zum Einsatz, das heißt, der Wassergehalt soll weniger als 3 Gewichtsprozent, vorzugsweise weniger als 1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Tensid, betragen.

Als Binde- und Füllmittel (Bestandteil B) eignet sich neben wasserfreier Dextrose und Diphosphaten vorzugsweise Natriumtripolyphosphat, das wasserfrei sein kann oder einen Kristallwassergehalt bis zu 8 Gewichtsprozent aufweisen kann. Auch Gemische aus wasserfreier Dextrose und Natriumtripolyphosphat, beispielsweise im Mischungsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 10, sind geeignet. Bevorzugt im

...

BEST AVAILABLE COPY

OP-00-01
6

Interesse einer hohen Lösungsgeschwindigkeit der Tablette ist ein Natriumtripolyphosphat mit einem Kristallwasser-gehalt von 1 - 7 Gewichtsprozent, was einem Anteil von 4,4 - 30,8 Gewichtsprozent an Hexahydrat entspricht. Dieses kristallwasserhaltige Tripolyphosphat kommt vorzugsweise in Anteilen von 70 - 30 Gewichtsprozent, bezogen auf die Summe der Tabletteninhaltsstoffe, zum Einsatz.

Die Komponente C besteht aus homopolymer vernetztem Polyvinylpyrrolidon und hat als sogenanntes Tablettensprengmittel die Aufgabe, den Zerfall und das Auflösen der Tablette in kaltem Wasser zu beschleunigen. Das Molekulargewicht geeigneter Polyvinylpolypyrrrolidone liegt im allgemeinen im Bereich 10^6 und darüber. Der Gehalt der Tabletten an diesem Bestandteil beträgt 5 - 20, vorzugsweise 9 - 16 Gewichtsprozent.

Die Komponente D besteht aus mikrofeiner Kieselsäure, die in bekannter Weise durch pyrogene Zersetzung von Siliciumtetrachlorid beziehungsweise durch Ausfällen aus Silikatlösungen erhältlich und unter der Bezeichnung "Aerosil" bekannt sind. Geeignete Produkte weisen eine mittlere Teilchengröße von 10 - 20 nm bei einer Oberfläche von zirka 100 bis $400 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Der Anteil an mikrofeiner Kieselsäure beträgt 0,1 - 2, vorzugsweise 0,5 - 1,5 Gewichtsprozent.

Als fakultativer Bestandteil können bis zu einem Gehalt von 7,5 Gewichtsprozent vorzugsweise höchstens 5 Gewichtsprozent an nichtionischen Tensiden, die bei Raumtemperatur flüssig bis pastös sind, anwesend sein. Oberhalb 40 °C schmelzende, wachsartige beziehungsweise feste Verbindungen dieser Klasse haben sich wegen Herabsetzung

...

BEST AVAILABLE COPY

- der Lösungsgeschwindigkeit als nicht geeignet erwiesen.
Brauchbar sind Ethoxylierungsprodukte von gesättigten oder ungesättigten Fettalkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs, von Alkandiolen, Thioalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Fettsäureamiden und Alkylphenolen, wobei die Kohlenwasserstoffreste der genannten Verbindungen 12 bis 20 C-Atome und die Polyoxyalkylenreste 5 bis 15 Ethylenglykolethergruppen aufweisen können. Brauchbar sind ferner die bekannten oberflächenaktiven Blockpolymere aus Polypropylenglykol und Polyethylenglykol beziehungsweise analoge Blockpolymere. Bevorzugte Verbindungen der vorgenannten Klasse sind die Alkyl- beziehungsweise Alkenylpolyglykolether, wobei sich letztere von gesättigten oder einfach ungesättigten Fettalkoholen beziehungsweise Oxoalkoholen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und 7 bis 15 Oxyethylen-Einheiten ableiten und so zusammengesetzt sind, daß die Forderung hinsichtlich der flüssigen bis pastösen Konsistenz bei Raumtemperatur erfüllt ist.
- Weitere Zusätze sind nicht erforderlich, jedoch können in Anteilen von nicht mehr als 10 Gewichtsprozent Natriumsulfat (das häufig Bestandteil von Sulfat- beziehungsweise Sulfonattensäiden ist) und Na-Toluolsulfonat sowie in geringerer Menge auch Natriumsilikat zugesetzt werden.
- Falls eine Schaumentwicklung unerwünscht ist, empfiehlt sich ein Zusatz an Schaumdämpfungsmitteln, insbesondere Organopolysiloxanen. Zwecks Kennzeichnung können Farb- und Duftstoffe oder auch Bitterstoffe, die einem versehentlichen Verzehr der Tablette entgegenwirken, mitverwendet werden.

...

TEST AVAILABLE COPY

Das Vermischen der Bestandteile und Verpressen kann in üblicher Weise erfolgen; besondere Vorkehrungen, zum Beispiel eine vorherige Granulierung der Bestandteile, sind hierbei nicht erforderlich. Die festen Bestandteile sollen jedoch möglichst in pulvriger Form mit einem Partikeldurchmesser von möglichst nicht mehr als 1 - 2 mm vorliegen, um Inhomogenitäten beziehungsweise nachteilige Einflüsse auf die Lösungseigenschaften zu vermeiden. Der Preßdruck wird so eingestellt, daß die Bruchfestigkeit der Tabletten mindestens 50 N (Newton) beträgt, jedoch 100 N nicht wesentlich übersteigt, um die gewünschte hohe Zerfalls- und Lösungsgeschwindigkeit in kaltem Wasser zu garantieren. Die fertigen Tabletten weisen zweckmäßigerweise ein Gewicht von 1 bis 10, vorzugsweise von 3 bis 15 7 g auf, was bei üblicher Anwendungskonzentration zum Ansetzen von 2 bis 20, vorzugsweise 6 bis 10 Liter Lösung ausreicht. Es empfiehlt sich, die Tabletten mit einer gegen Feuchtigkeitseinwirkung gesicherten Umhüllung beziehungsweise Verpackung zu versehen.

20

Die in der angegebenen Weise hergestellten Tabletten sind schnellöslich und lagerbeständig und ändern auch nach mehrwöchiger Aufbewahrung bei höheren Temperaturen ihre günstigen Lösungseigenschaften nicht.

BEST AVAILABLE COPY

Beispiele

Die in der Tabelle I aufgeführten Bestandteile wiesen
folgende Konstitution beziehungsweise Begleitstoffe auf.

5

ABS (1) = Na-n-Dodecylbenzolsulfonat,
Wassergehalt <1 %
Natriumsulfat = 3 %
Na-Toluolsulfonat = 15 %

10

ABS (2) = Na-n-Dodecylbenzolsulfonat,
Wassergehalt <1 %
Natriumsulfat = 4 %

15 OS

= Na-Olefinsulfonat aus primären C₁₄-C₁₆-
Olefinen,
Wassergehalt <1 %
Natriumsulfat 1,5 %

20 AS

= Na-Alkansulfonat aus C₁₅-C₁₈-n-Alkanen,
Wassergehalt <1 %
Natriumsulfat 1,2 %

25

TPP (1) = Na-Tripolyphosphat, wasserfrei

TPP (2) = Na-Tripolyphosphat, 5 Gewichtsprozent H₂O
(entsprechend einem Anteil von 22 % Hexahydrat)

30 PVPP

= Polyvinylpolypyrrolidon (gemäß US-PS
2 938 017)
Molekulargewicht >10⁶,

...

10

FA + 50 EO = Fettalkohol C₁₆-C₁₈ mit 50 Oxyethylengruppen.

Die Mengenangaben in der Tabelle sind Gewichtsprozent.

5

Die Bestandteile wurden sorgfältig gemischt und zu Tabletten mit einem Durchmesser von 25 mm und einem Gewicht von 4 g verpreßt. Die Gemische ließen sich einwandfrei verpressen, ohne daß es zum Ankleben an den Preßwerkzeugen kam. Die Bruchfestigkeit der TPP enthaltenden Tabletten betrug 80 - 90 N, die der auf Dextrose-Basis 60 - 70 N. Die Auflösungsgeschwindigkeit wurde durch Einlegen der Tablette in einen leeren Eimer von 10 Liter Fassungsvermögen und anschließendem Einlaufenlassen von 8 Liter

10 Leitungswasser innerhalb eines Zeitraums von 1 Minute getestet. Die Mehrzahl der getesteten Tabletten war innerhalb der Testzeit völlig zerfallen und gelöst, nur in wenigen Fällen wurde diese Zeit geringfügig unterschritten (die Zeitangaben sind Mittelwerte aus jeweils 3 Tests).

15

20

An den bei 20° und 40 °C im Klimaschrank in wasserdichter Verpackung gelagerten Tabletten waren nach 8 Wochen noch keine Änderungen hinsichtlich der Bruchfestigkeit und des Lösungsverhaltens zu beobachten.

25

Die Lösungen der Tabletten wiesen ein gutes Reinigungsvermögen gegenüber fettigen und mineralischen Verschmutzungen auf und hinterließen auf den gereinigten Gegenständen (Lackflächen an Kraftfahrzeugen, Glasscheiben) einen hohen Glanz ohne Schlieren- und Streifenbildung.

...

BEST AVAILABLE COPY

	<u>Beispiel</u>										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ABS (1)	15	20	40	50	50	50	45	-	-	-	-
ABS (2)	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-
OS	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-
AS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-
TPP (1)	-	-	-	-	-	34	-	-	-	-	-
TPP (2)	74	66,5	46,5	36,5	34	-	-	34	34	54	54
Dextrose (wasserfrei)	-	-	-	-	-	-	34	-	-	-	-
PVPP	10	12,5	12,5	12,5	15	15	15	15	15	15	15
Kieselsäure	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
FA + 50 EO	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-
Auflösungs- zeit (min)	<1	<1	1-2	<1	<1	<1	1-2	<1	1-2	1-2	1-2

Tabelle I

BEST AVAILABLE COPY